

- IT Semiconductor devices  
(plasma CVD device for prepn. of oxide film with high moisture resistance)
- IT Vapor deposition processes  
(app., plasma; plasma CVD device for prepn. of oxide film with high moisture resistance)
- IT 7440-37-1, Argon, uses 7440-59-7, Helium, uses 7664-41-7, Ammonia, uses 7722-84-1, Hydrogen peroxide, uses 7727-37-9, Nitrogen, uses  
RL: MOA (Modifier or additive use); NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
(additive gas; plasma CVD device for prepn. of oxide film with high moisture resistance)
- IT 7631-86-9P, Silica, uses  
RL: DEV (Device component use); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(insulating film; plasma CVD device for prepn. of oxide film with high moisture resistance)
- IT 78-10-4, Tetraethoxysilane 998-30-1, Triethoxysilane 7783-61-1, Tetrafluorosilane 13824-36-7, Difluorosilane  
RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)  
(source; plasma CVD device for prepn. of oxide film with high moisture resistance)
- L50 ANSWER 15 OF 50 CA COPYRIGHT 1993 ACS
- AN 125:289426 CA
- TI Manufacture of silicon oxide film by plasma chemical vapor deposition for semiconductor device
- IN Saito, Masayoshi; Pponma, Yoshio; Kudo, Yutaka
- PA Hitachi Ltd, Japan; Hitachi Electr Eng
- SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
CODEN: JKXXAF
- PI JP 08236513 A2 950913 Heisei
- AI JP 95-39671 950228
- DT Patent
- LA Japanese
- IC ICM H01L021-316  
ICS C23C016-50; H01L021-205; H01L021-285; H01L021-768; H05H001-46
- CC 75-1 (Crystallography and Liquid Crystals)  
Section cross-reference(s): 76
- AB The Si oxide film contg. Si-H bonds is manufd. by plasma CVD of a Si alkoxide contg. Si-H bonds and an O source. The Si oxide film is useful as interlayer insulating films of semiconductor devices. An obtained Si oxide film showed high water resistance and good step coverage.
- ST silicon oxide plasma CVD interlayer insulator; alkoxysilane plasma CVD silicon oxide; water resistance silicon oxide plasma CVD; step coverage silicon oxide plasma CVD
- IT Electric insulators and Dielectrics  
Semiconductor devices  
(plasma CVD of silicon oxide film for interlayer insulator of semiconductor device)

- IT Silanes  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); RCT (Reactant);  
 PROC (Process)  
 (alkoxy, plasma CVD of silicon oxide film for  
 interlayer insulator of semiconductor device)
- IT Vapor deposition processes  
 (plasma, plasma CVD of silicon oxide film for  
 interlayer insulator of semiconductor device)
- IT 7631-86-9P, Silicon oxide, processes  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or  
 chemical process); TEM (Technical or engineered material use);  
 PREP (Preparation); PROC (Process); USES (Uses)  
 (plasma CVD of silicon oxide film for interlayer  
 insulator of semiconductor device)
- IT 1333-74-0, Hydrogen, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered  
 material use); USES (Uses)  
 (plasma CVD of silicon oxide film for interlayer  
 insulator of semiconductor device)
- IT 998-30-1, Triethoxysilane 2487-90-3,  
 Trimethoxysilane 7803-62-5, Silane, processes  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); RCT (Reactant);  
 PROC (Process)  
 (plasma CVD of silicon oxide film for interlayer  
 insulator of semiconductor device)
- LSO ANSWER 16 OF 60 CA COPYRIGHT 1998 ACS  
 AN 125:235400 CA  
 TI Effect of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> ratio on the properties of low-temperature  
 silicon oxide films from remote plasma chemical vapor  
 deposition
- AU Park, Young-Bae; Kang, Jin-Kyu; Rhee, Shi-Woo  
 CS Laboratory for Advanced Materials Processing (LAMP), Department of  
 Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology  
 (POSTECH), Pohang, 790-784, S. Korea  
 SO Thin Solid Films (1996), 280(1-2), 43-50  
 CODEN: THSFAP; ISSN: 0040-6090
- DT Journal  
 LA English  
 CC 76-3 (Electric Phenomena)  
 AB Silicon oxide films have been deposited with remote  
 plasma CVD deposition (RPCVD) at low temps.  
 (<300.degree.) from SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O. The effect of a gas-phase reaction on  
 the SiO<sub>2</sub> film properties and Si/SiO<sub>2</sub> interface was investigated. As  
 the partial pressure ratio was increased above N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> = 4, a  
 gas-phase reaction with powder formation was obsd., which degraded  
 film properties, increased surface roughness, and decreased the  
 deposition rate. When N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> < 4, there was no detectable  
 IR absorption in the film assocd. with hydrogen-related bonds (Si-OH  
 and Si-H) but when N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> > 4, the  
 incorporation of the Si-OH bond became significant and Si<sup>1+</sup>,  
 intermediate state silicon at the interface, was more abundant. The  
 oxide fixed charge, interface trap d., surface roughness, and  
 leakage current were increased when there was powder formation in

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-238518

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	特許庁番号	庁内審査番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
C 2 3 C 18/50			C 2 3 C 18/50	
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/285			21/285	C
21/768		9216-2G	H 0 5 H 1/48	M
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-39871

(22) 出願日 平成7年(1995)2月28日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233480

日立電子エンジニアリング株式会社

東京都渋谷区東3丁目16番3号

(72) 発明者 斉藤 政良

東京都国分寺市東庭ケ籠1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 本間 喜夫

東京都国分寺市東庭ケ籠1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

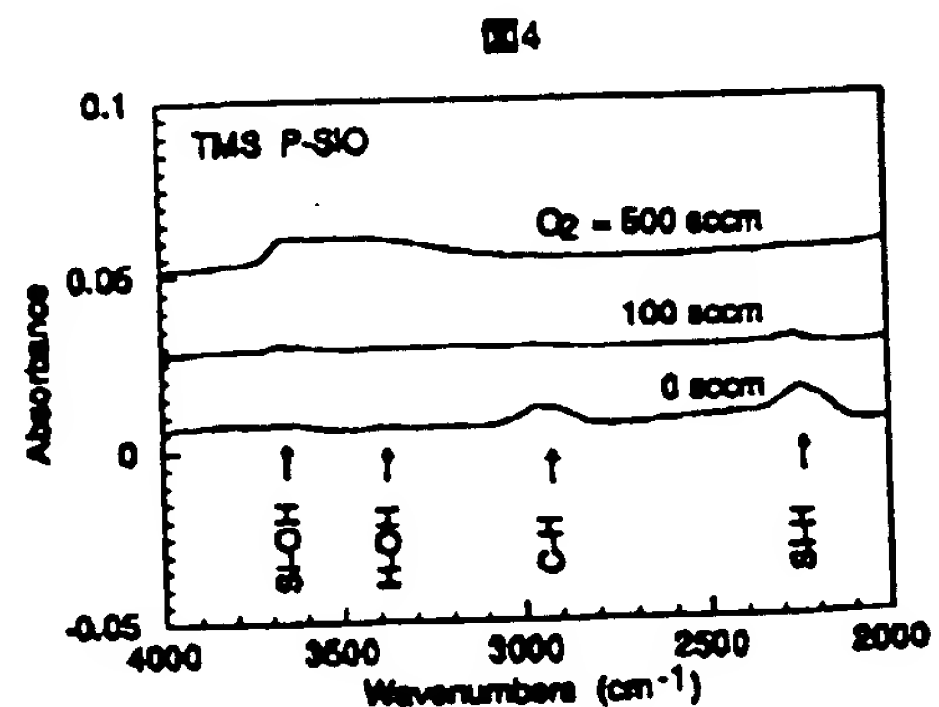
(54) 【発明の名称】 シリコン酸化膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 含有OH基が少なく、水分透過阻止特性に優れ、  
ると同時に高段差被覆性のシリコン酸化膜を形成する。

【構成】 アルコキシシランと酸素を含む酸化性ガスの混  
合ガスを導入し、プラズマCVD法でSi-H結合を有  
するシリコン酸化膜を形成する。

【効果】 高密度で信頼性の高い多層配線を有する半導体  
装置の低コスト製造が可能となる。



(2)

特開平8-236518

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si-H結合を有するアルコキシドをシリコン源として酸素源と混合しプラズマCVD法によりSi-H結合を含有するシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載において、生成膜の赤外吸収における $2100\text{cm}^{-1}$ から $2400\text{cm}^{-1}$ の範囲のSi-Hのアブソーバンスの最大値が、 $3700\text{cm}^{-1}$ から $3800\text{cm}^{-1}$ の範囲のSi-OHのアブソーバンスの最大値の $1/3$ 以上であるシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1または2において、前記シリコン源がトリメトキシシランであるシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1、2または3において、前記シリコン酸化膜を下敷き層として、シリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリコン酸化膜の製造方法に係り、特に、半導体装置の多層配線における上下配線層間を絶縁するシリコン酸化膜のCVD法による形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からCVD法による半導体装置用シリコン酸化膜の形成において、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )が原料として用いられてきた。しかし、大規模集積回路(LSI)の高密度化にともなってパターン寸法が微細化され、今やサブミクロンの加工が行なわれる段階となり、いくつかの支障が生じてきた。例えば、多層配線の製造プロセスでは配線間隔の寸法がサブミクロンで、配線間に対する深さ(配線の高さ)の比(アスペクト比)が1を超える部分への高品質の絶縁膜の埋め込みが必須となってきたが、 $\text{SiH}_4$ を用いたCVD法ではこのような微細で高アスペクト比の溝や段差部へ十分な絶縁膜形成ができないことがあげられる。また、あえて適用しようとする、配線間の短絡や被覆性の劣った部分からの水分の浸入でアルミニウム配線が腐食し断線する等の問題が生じる。また、 $\text{SiH}_4$ は酸素( $\text{O}_2$ )や酸化性ガスの亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )と接触すると容易に反応してパーティクルを発生しやすいことも問題である。また、 $\text{SiH}_4$ は常温で空気に触れると燃える自己発火性ガスであり、支燃性ガスと混合すると爆発性を有する危険な材料である。この $\text{SiH}_4$ の使用にあたっては特定高圧ガスに関する条例に沿った設備を設けて安全性に十分気を配った運用を行わなければならない、このためのコストも決して安価ではない。

【0003】 以上のような $\text{SiH}_4$ を用いたプラズマCVD法の欠点を克服するため、テトラエチルオルトシロケート(以下TEOS)が $\text{SiH}_4$ にかわる原料として用いられるようになってきた。TEOSを用いたプラズ

2

マCVD法で形成したシリコン酸化膜は $\text{SiH}_4$ を用いた場合よりも段差被覆性に優れ、またTEOSは自己発火性もない比較的安全な原料である。

【0004】 しかし、TEOSを用いたプラズマCVD法で形成したシリコン酸化膜は、緻密性、水分の透過阻止特性、含有OH基量でまだ問題を残している。 $\text{SiH}_4$ をソースとしてプラズマCVD法で形成したシリコン酸化膜に比べると、耐水性が劣る。これは膜中にSi-H結合が殆ど存在せず、OH基が比較的多いためと考えられる。また、含有OH基は極性が大きくシリコン酸化膜の誘電率を大きくする。TEOSを用いたプラズマCVD法で膜形成後 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の熱処理を行うことができればOH基を低減して緻密なシリコン酸化膜を得ることができるが、アルミニウム系配線が劣化するので適用できない。また、更にTEOSを用いたプラズマCVD法で形成したシリコン酸化膜上にTEOS等のアルコキシドとオゾンとを用いたCVD法で流動性シリコン酸化膜を形成しようとする、生成膜表面が凹凸の激しい形状となったり、生成膜の膜厚のばらつきが大きくなるなどのいわゆる下地依存性が顕著になるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、生成膜中のOH基の低減または除去及び耐水性向上に関する課題と、高段差被覆性膜形成の課題と、オゾンCVD法の膜形成において下地依存性をなくすという課題を同時に解決する平坦性の優れたシリコン酸化膜の形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、SiソースとしてSi-H結合を有するアルコキシドを用いて $\text{O}_2$ または $\text{N}_2\text{O}$ 等の酸化ガスと混合したガスを導入し、生成膜中のSi-H/Si-OHのアブソーバンス比が $1/3$ 以上となるようにSiソースと $\text{O}_2$ または $\text{N}_2\text{O}$ の流量比を設定してプラズマCVD法でシリコン酸化膜を形成するという手段により解決できる。

【0007】

【作用】 本発明は、Si-H結合を有するアルコキシドをSiソースとして使用する。この種のアルコキシドはSi-O結合を分子内部に持つので、アルコキシド共通の性質として高段差被覆性を確保するよう作用し、また空気に触れた場合の自己発火性もなくプロセス安全性を飛躍的に高めて設備のコストを低減するよう作用し、また $\text{SiH}_4$ に比べてパーティクルも低減するよう作用する。

【0008】 本発明のSiソースに含まれるSi-H結合は、酸化ガスを適正領域の流量に制御することにより生成膜中にも取り込まれる。この膜中のSi-H結合は、水分をトラップする働きがあるので水分の膜中の透過を阻止するよう作用する。膜表面に存在す

(3)

特開平8-236518

3

るSi-H結合は、表面反応が容易に起こる活性サイトとして働き、表面における均一なシリコン酸化膜形成反応が進行するよう作用する。一方、表面のSi-OH結合は活性が強く、反応ガス中の生成物である酸素を持つ炭素化合物と結び付き易く、この炭素化合物が表面に付いた状態では表面反応が進行しにくくなるように作用する。従って、均一で高濃度の膜生成を行うには、表面におけるSi-H結合密度が大きくてSi-OH結合の密度が小さいことが、すなわち、Si-H/Si-OH比が大きいことが有効である。シリコン酸化膜のシロキサン結合の乱れた部分の大部分にHまたはOHが結合するので、膜中のSi-H結合を増加させるとSi-OH結合は減少するという特性がある。そして実験によるとSi-H/Si-OHのアブソーパンス比が1/3以上の生成膜は水分の透過を阻止するように作用し、また、この膜を下敷き膜としてのオゾンCVDにおいては下地依存性をなくすよう作用する。

【0009】

【実施例】本発明の実施例を図を用いて詳細に説明する。シリコン酸化膜の形成に用いたプラズマCVD室の構造を図1に示す。Siソースにトリメトキシシラン（以下TMS）を使用した場合を例として説明する。TMSは液体ソースでステンレス製の容器に入れ、搬送ガスである窒素ガスをバブリングしてCVD室に導入した。TMSの容器の温度は25℃、搬送窒素ガスの流量は0.2slmとした。容器からCVD室までのガス配管はガスの吸着や液化を抑えるため温度勾配をつけて60～100℃に保った。ガス導入部1からTMSとO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを入れ、下部電極3の上に直径4インチの基板4を置き、上部電極2と下部電極3の間にRF電力を印加した。RFの周波数は50kHz、RF電力は100Wとした。なお、上部電極2と下部電極3はそれぞれ独立に位置を設定可能で、ここでの電極間隔は12mmとした。CVD室には反応ガスを分析するための赤外線透過窓7が装備されている。

【0010】次に、TMSを導入し圧力1Torrとした場合の赤外吸収スペクトルを図2に示した。このガスは図2に示した構成で、C-H、Si-H、Si-Oを含んでいる。図3は高周波（RF）電力を印加したプラズマ状態の反応ガスの赤外吸収スペクトルである。プラズマ状態とすることにより、導入ガスの他に1775cm<sup>-1</sup>にホルムアルデヒド（HCHO）が、2360cm<sup>-1</sup>付近にCO<sub>2</sub>が、3740cm<sup>-1</sup>付近にSi-OH結合が、3400cm<sup>-1</sup>付近にシリカに吸着したH<sub>2</sub>Oが、また3600cm<sup>-1</sup>付近及び1600cm<sup>-1</sup>付近に分子状のH<sub>2</sub>Oが少量ではあるが認められる。

【0011】次に、形成したシリコン酸化膜の赤外吸収スペクトルの一例を図4に示す。表示の関係上、酸素100sccmと500sccmの場合には、アブソーパンスをそ

4

の形成条件は圧力1Torr、電極間隔12mm、TMSの搬送窒素ガスが0.2slm、基板温度350℃、希釈窒素ガスが1slm、酸素が0～500sccmとした。酸素が500sccmの場合には3660cm<sup>-1</sup>付近のSi-OHと3400cm<sup>-1</sup>付近の吸着したH<sub>2</sub>Oが認められ、TEOSを原料とした場合のシリコン酸化膜と同等のスペクトル形状となっている。酸素が100sccmの場合にはSi-OHのアブソーパンスは減少し、2200cm<sup>-1</sup>付近にSi-Hが認められる。酸素を0sccmとした場合にも膜は成長する。この時Si-OHは極めて小さな値まで減少し、Si-HとC-Hのアブソーパンスが大きくなる。ここで図4のアブソーパンスにつき更に詳しく酸素流量依存性を測定した結果を図5に示した。OH基関係のアブソーパンスは酸素流量の増加に伴って増加し、Si-H、C-Hは酸素流量増加に伴って減少する。TMSと酸素の流量比を変えることにより、生成するシリコン酸化膜中のSi-H結合やOH基の量を変えることができることが確かめられた。

【0012】TMSと性質の類似した材料にトリエトキシシラン（TES）がある。TESをSiソースとした場合には、TMSの場合と同様の酸素流量依存性を示すが、同じ流量で比較した場合、膜中のC-Hのアブソーパンスが20～50%大きいという結果となった。

【0013】次に、TMSを用いた場合の段差部被覆形状を評価するため、幅350nm、深さ600nmの溝を持つ試料を用いて平坦部のシリコン酸化膜が300nmとなる条件の断面をSEMで観察した。段差部のオーバーハングの状態から判断して、TMSをSiソースとした場合にはTEOSを用いた場合とほぼ同等の形状が得られ、SiH<sub>4</sub>を用いた場合の形状よりも優れていることが分かった。

【0014】次に、生成膜の屈折率nの酸素流量依存性を図6に示した。酸素流量が大きい場合には、TEOSを原料としたシリコン酸化膜と同等の値となっているが、酸素流量を減少させると屈折率は増加する。酸素流量が20sccm以下の場合には屈折率の増加は著しい。

【0015】次に、濃度0.5%の希釈HF液によりシリコン酸化膜のエッチング速度を測定した結果を図7に示した。一般にLSIの多層配線に使用されているTEOSを原料としたプラズマCVD法により形成したシリコン酸化膜は通常10～12nm/minであるから、熱酸化膜の2.5nm/minにかなり近い緻密な膜である。酸素流量を増加させると図7に示したとおりエッチング速度は値かに増加した。

【0016】生成膜の耐水性は、1250～1300cm<sup>-1</sup>付近に見られるリン酸化合物（P=O）の変化から評価した。膜厚200nmのフォスフォシリケートガラス（PSG）をSi基板上に堆積して、その上にTMSおよびSiH<sub>4</sub>を用いたプラズマCVD法で膜厚400nmの2



(4)

特開平8-236518

5

150時間のプレッシャークッカー試験により評価した結果、いずれの試料にも $P=O$ の変化を認めず良好な結果を得た。

【0017】次に、TMSを用いて形成した膜厚200nmのシリコン酸化膜を下敷き膜として、この膜の上にTEOSとオゾンを用いたCVD法で400nmのシリコン酸化膜を形成した場合の表面の凹凸を測定した結果を図8に示した。酸素流量が小さい領域では面粗さは十分小さな値になることが示されている。酸素流量が250sccm以下の領域は図5における $Si-H/Si-OH$ のアブソーバンス比が0.3を超える領域に相当し、この領域がオゾンCVDの下敷き膜として適している。このときオゾンCVD法で形成したシリコン酸化膜には流動性が認められ、段差部で平坦化特性のある優れた被覆形状が得られた。

【0018】ここに示したオゾンCVD法以外であっても、 $Si-H$ 結合を有するシリコン酸化膜を下敷き膜として、この膜の上に無機系や有機系の $Si$ 源ソースを用いたCVD法や塗布膜形成法により形成したシリコン酸化膜を形成しても良い。

【0019】以上、TMSを用いた平行平板型単周波プラズマCVD法によるシリコン酸化膜の形成方法を例として説明を行ったが、 $Si-H$ 結合を有するアルコキシドを $Si$ ソースとして二周波プラズマCVD法や、バイアス印加高密度プラズマ（プラズマ源として電子サイクロトロン共鳴（ECR）、インダクタンス結合

6

型プラズマ（ICP）、ヘリコン波方式プラズマ等が知られている）CVD法を用いても良い。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、含有OH基が少なく水分透過阻止特性に優れ、同時に高段差被覆性を有するケイ素酸化膜が形成でき、高密度で多層配線を有する半導体装置の低コスト製造を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマCVD室の説明図。

【図2】TMSガスの赤外吸収スペクトル図。

【図3】プラズマCVD中の反応ガスの赤外吸収スペクトル図。

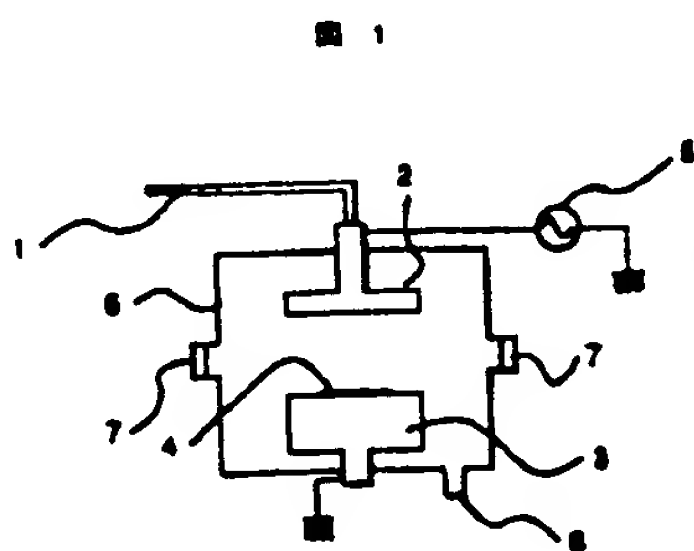
【図4】本発明のシリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル図。

【図5】シリコン酸化膜中分子結合のアブソーバンスの $O_2$ 流量依存性を示す特性図。【図6】屈折率 $n$ の $O_2$ 流量依存性を示す特性図。【図7】0.5%フッ酸水溶液によるエッチング速度の $O_2$ 流量依存性を示す特性図。【図8】本発明のシリコン酸化膜上に形成したTEOS- $O_2$ 膜の面粗さの $O_2$ 流量依存性を示す特性図。

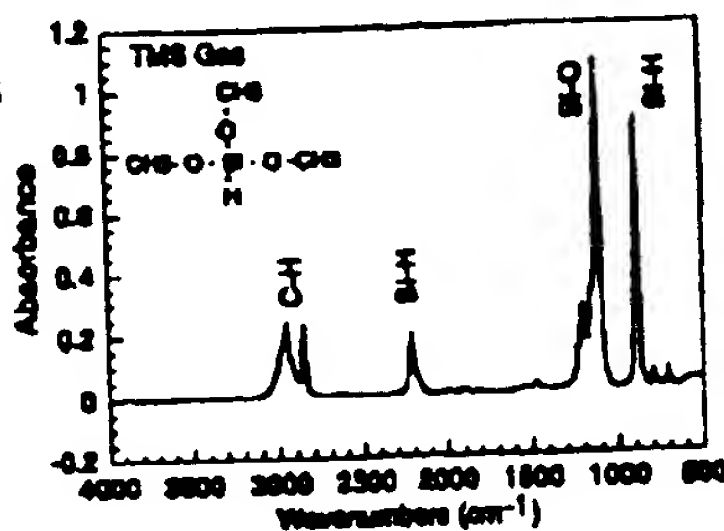
【符号の説明】

1…ガス導入配管、2…上部電極、3…下部電極、4…基板、5…RF電極、6…CVD室の壁、7…赤外線観測用窓、8…反応ガス排気口。

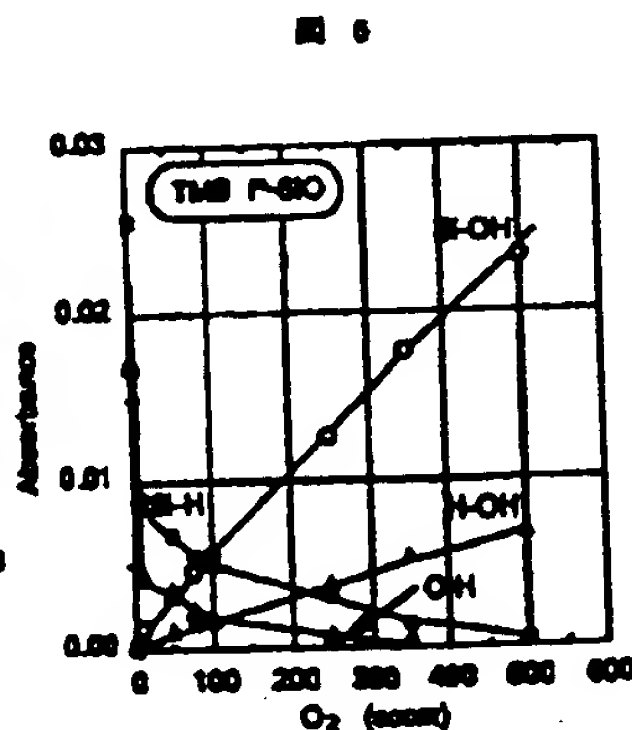
【図1】



【図2】



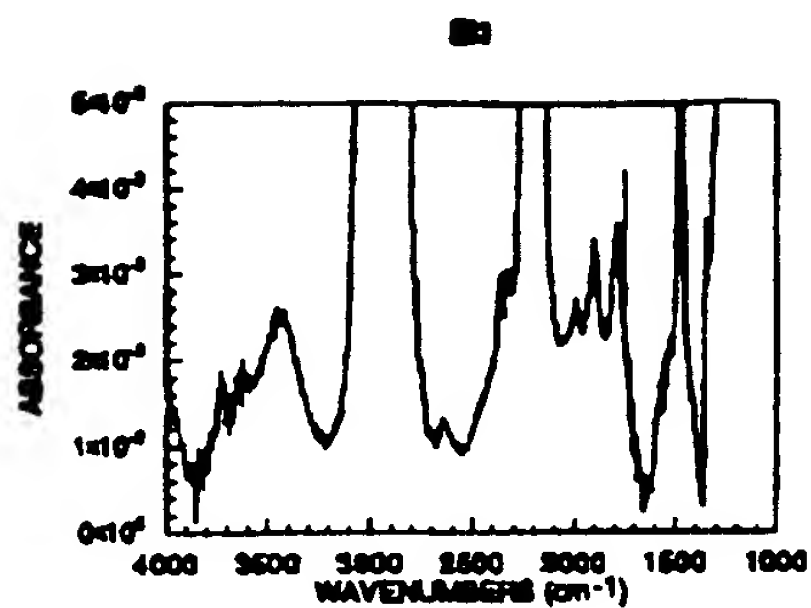
【図5】



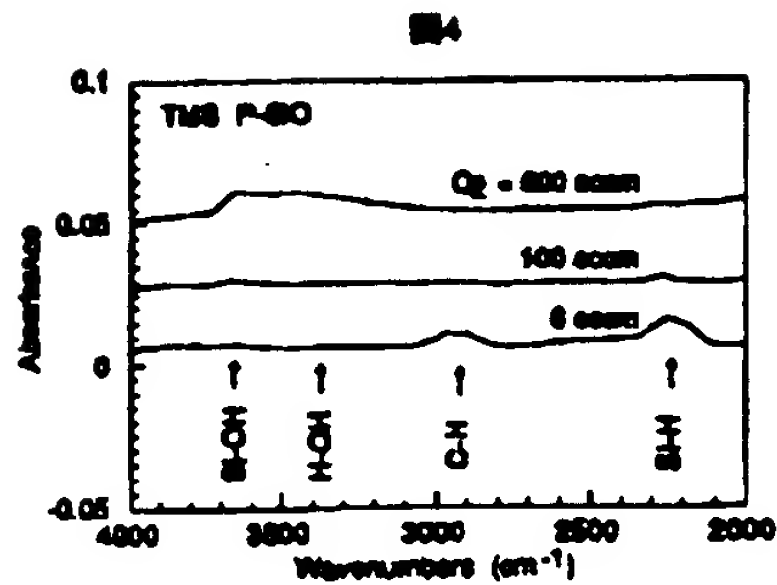
(5)

特開平8-236518

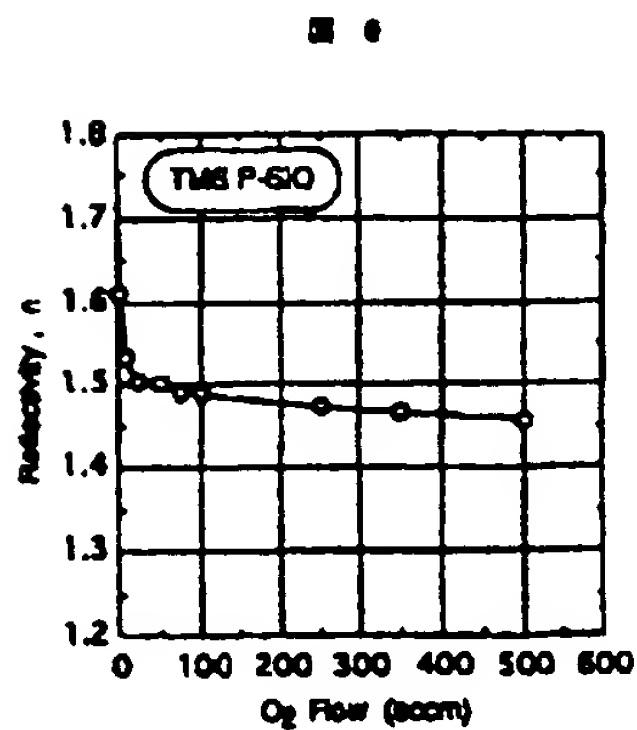
【図3】



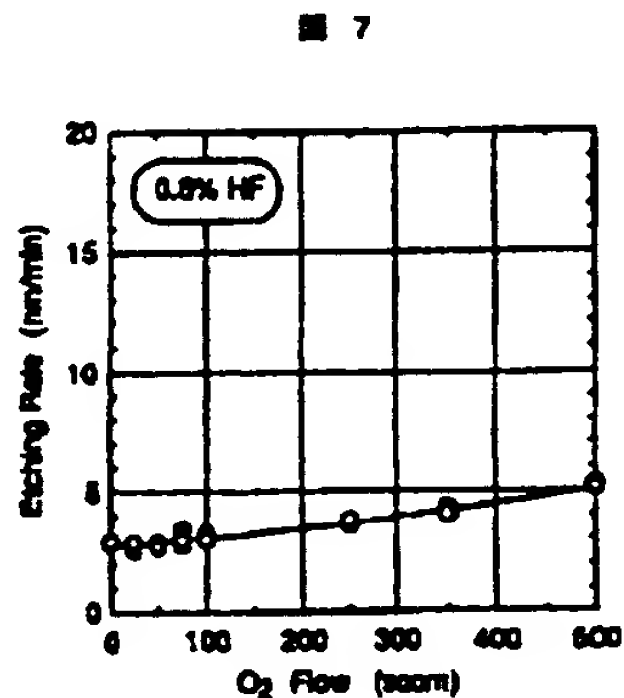
【図4】



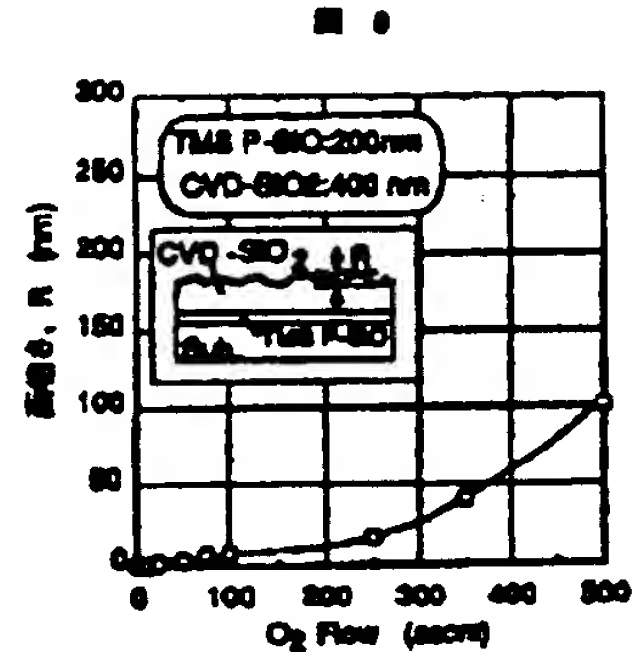
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
H05H 1/46

識別記号 庁内整理番号

F I  
H01L 21/90

技術表示箇所

P  
L

(72)発明者 工藤 豊  
東京都渋谷区東3丁目16番3号 日立電子  
エンジニアリング株式会社内